

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10240827
PUBLICATION DATE : 11-09-98

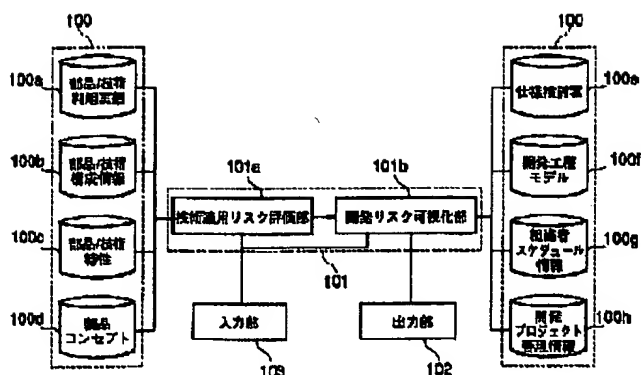
APPLICATION DATE : 03-03-97
APPLICATION NUMBER : 09047969

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : ARAI SHINICHI;

INT.CL. : G06F 17/60

TITLE : SYSTEM FOR SUPPORTING PROJECT MANAGEMENT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To predict each target achievement ratio for plural specification plans in a new project planing stage.

SOLUTION: History information 100a of a working element having a use result in the past, characteristic information 100c of a working element available for a new project, specification plan information 100e proposed for an object to be produced of the new project, concept information 100d normalizing the target performance of the object to be produced of the new project, and constitution information 100b expressing the constitution of the object to be produced of the new project are registered in a storing part 100. A technique application risk evaluating part 101a predicts delay generated related with the working element available for the new project based on the result information 100a and the characteristic information 100c. A development risk visualizing part 101b predicts the target achieving effect of the new project for each specification plan based on the predicted result, the specification plan information 100e, constitution information 100b, and concept information 100d.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63498

(P2000-63498A)

(43) 公開日 平成12年2月28日 (2000.2.28)

(51) Int. CL⁷

識別記号

F I

サーチコード^{*} (参考)

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-240527

(22) 出願日 平成10年8月26日 (1998.8.26)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成10年3月14日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第74春季年会
 1998年講演予稿集 ▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 山元 公寿

東京都大田区田園調布南9-2-304

(74) 代理人 100083230

弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 ポリ (2, 3-ジカルボキシアニリン) 化合物と

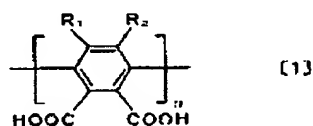
その製造方法

(57) 【要約】

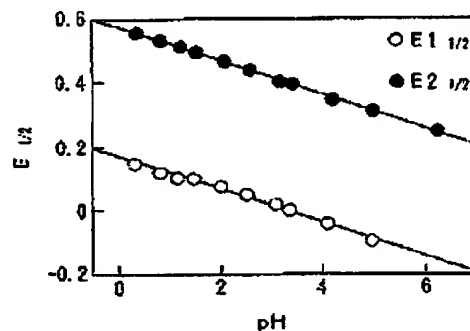
【課題】 中性など温和な条件下で高電気容量の酸化還元応答を示すポリアニリン化合物を提供する。

【解決手段】 還元状態で、次の一般式【1】

【化1】



(R₁ および R₂ は、各々、同一または別異に、電子供与性基を示し、nは、2以上の整数を示す) で表わされるポリ (2, 3-ジカルボキシアニリン) 化合物とする。

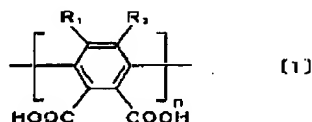


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元状態で、次の一般式〔1〕

【化1】

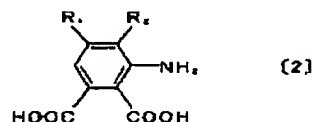


（R₁ および R₂ は、各々、同一または別異に、電子供与性基を示し、n は、2 以上の整数を示す）で表わされるポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物。

【請求項2】 R₁ および R₂ は、水素基、炭化水素基、もしくはアルコキシ基である請求項1のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物。

【請求項3】 請求項1または2のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物の製造方法であって、次の一般式〔2〕

【化2】



（R₁ および R₂ は、各々、同一または別異に、電子供与性基を示す）で表わされるアミノフタル酸化合物もしくはその保護誘導体を酸化重合することを特徴とするポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物の製造方法。

【請求項4】 酸化剤もしくは酸素を用いて、あるいは電解酸化により酸化重合する請求項3のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物の製造方法。

【請求項5】 塩基性条件下に酸化重合する請求項4のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物の製造方法。

【請求項6】 アルカリ金属水酸化物を添加して酸化重合する請求項5のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物の製造方法。

【請求項7】 アミノフタル酸化合物もしくはその保護誘導体に対して1-2倍当量のアルカリ金属水酸化物を添加して酸化重合する請求項6のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物の製造方法。

【請求項8】 請求項1または2のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物で、pH3以上においてもレドックス応答性を示すことを特徴とする電導性ポリマー。

【請求項9】 請求項1または2のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物からなる金属イオンの捕集材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(2)

特開2000-63498

2

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、ポリ

（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、電導性でプロトン電導を有する電気応答性のポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物で、しかも金属を捕集することもでき、触媒、電極活性物質、電子材料等として有用な新しいアニリン系高分子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリアニリン系化合物は、電導性で強酸性下、酸化還元応答を示すものとして電池電極材料に用いられている。さらに、このポリアニリン系化合物については、酸化還元に伴う色の変化（エレクトロクロミック）を利用した電気化学的表示素子や、トランジスター、ダイオードの開発、あるいは化学・バイオセンサーなどへの展開が活発に検討されている。しかしながら従来のポリアニリン系化合物は、pH1以下の強酸下でしか安定に電気応答を示さないため、用途が限られていた。この点を改善するためスルホン酸基やカルボン酸基を導入する方法が試みられているが、中性下で安定に作動するまでには至っていない。また、従来のポリアニリン系化合物は電気応答量（電気量）が充分でないなどの問題点が指摘されている。

【0003】たとえば、任意のpHの水または有機溶剤に対して優れた溶解性を示し、塗布性を向上させた可溶性ポリアニリン系化合物を製造するためにフェニル環に一つの酸性基、つまりスルホン基またはカルボキシ基を結合させたアニリン化合物を酸化重合することがこれまでに提案されている（特開平7-324132号公報）。しかし、このものも中性下では安定に作動せず、電気応答量が充分ではなかった。

【0004】

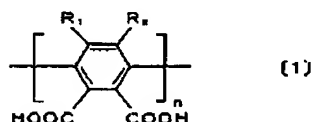
【発明が解決しようとする課題】この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来のポリアニリン系化合物にくらべ、格段に温和な条件（中性下）で電気応答が可逆的に作動し、しかも、金属イオンを高い濃度で集積することのできる、新しいポリ（2，3-ジカルボキシアニリン）化合物とその製造方法を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するために、まず第1には、還元状態で、次の一般式〔1〕

【0006】

【化3】



【0007】（R₁ および R₂ は、各々、同一または別

(3)

特開2000-63498

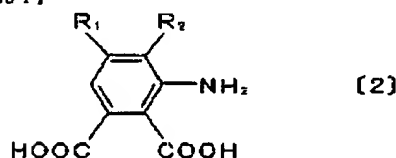
3

異に、電子供与性基を示し、 n は、2以上の整数を示す)で表わされるポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物を、第2には、 R 、および R_1 が、水素基、炭化水素基、もしくはアルコキシ基であるポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物を提供する。

【0008】そして、この出願の発明は、第3には、前記のポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物の製造方法であって、次の一般式(2)

【0009】

【化4】



【0010】(R 、および R_1 は、各々、同一または異なる、電子供与性基を示す)で表わされるアミノフタル酸化合物もしくはその保護誘導体を酸化重合することを特徴とするポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物の製造方法と、第4として、この方法について、酸化剤もしくは酸素を用いて、あるいは電解酸化により酸化重合するポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物の製造方法を、第5として、塩基性条件下に酸化重合するポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物の製造方法を、第6として、アルカリ金属水酸化物を添加して酸化重合するポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物の製造方法を、第7として、アミノフタル酸化合物もしくはその保護誘導体に対して1-2倍当量のアルカリ金属水酸化物を添加して酸化重合するポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物の製造方法を提供する。

【0011】さらにまた、この出願の発明は、第8には、前記のポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物で、 pH 3以上においてもレドックス応答性を示すことを特徴とする電導性ポリマー材を、第9には、前記のポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物からなる金属イオンの捕集材をも提供する。以上のとおりのこの出願の発明は、この出願の発明者が、フェニル環の2, 3位にカルボキシル基をもつポリ(2, 3-ジカルボキシルアニリン)化合物では2, 3位のカルボキシル基が中性下、自己ドーブし、ポリアニリンの電気応答を安定化させること、さらにカルボキシル基が2, 3位にあることにより金属イオンが容易に配位して、金属を高密度で集積できることを見いだしたことに基づいて完成されている。

【0012】

【発明の実施の形態】この出願の発明は以上のとおりの特徴をもつものであるが、以下に、さらに詳しく発明の実施の形態について説明する。まず、この発明が提供す

4

る前記の一般式(1)の化合物においては、符号 R 、および R_1 は、電子供与性基であって、たとえば水素基、炭化水素基、アルコキシ基等が例示される。

【0013】このうちの炭化水素基については、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、などのアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、などのシクロアルキル基；フェニル基、トルイル基、キシリル基、ナフチル基、などのアリール基を挙げることができる。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ヘキトキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、ノニトキシ基、デシロキシ基、ウンデシロキシ基、ラウリロキシ基、ミリストキシ基、パルミトキシ基、ステアロキシ基等；シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基、シクロヘプトキシ基、シクロオクトキシ基、シクロノロキシ基、シクロデシロキシ基、シクロウンデシロキシ基、シクロドデシロキシ基、などのシクロアルコキシ基等が挙げられる。これらのなかでも合成の容易さ、電気応答性の観点から水素、メチル基、メトキシ基が特に好ましく用いられる。

【0014】一般式(1)で表されるこの発明の化合物は、フェニル環の2位および3位の位置にカルボキシル基をもつことを大きな特徴としている。このことによって、中性下において、自己ドーブし、ポリアニリン系化合物としての電気応答を安定化させ、さらには、金属イオンの配位を容易にして金属を高密度で集積することができる。

【0015】このような知見は、これまでのポリアニリン系化合物においては全く知られていなかったことである。以上のとおりの一般式(1)で表わされるこの発明の化合物については、幾通りかの合成経路として製造することができるが、なかでも前記の一般式(2)で表わされるアミノフタル酸化合物もしくはその保護誘導体を原料モノマーとし、これを酸化重合する方法が好適なものとして挙げられる。

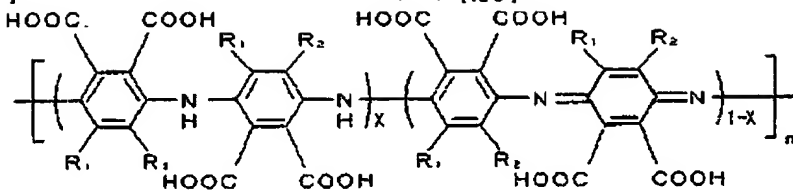
【0016】ここで保護誘導体とは、カルボキシル基やアミノ基を保護した状態で、しかも酸化重合反応を阻害しない状態のものを意味している。この発明の化合物は、前記のとおり、還元状態としては一般式(1)のよう表わされるが、酸化重合の結果としては、たとえば、次の一般式(3)

(4)

特開2000-63498

6

【0017】



(3)

【0018】(xは0～1の数を示す)で表わされるベンゼノイド型ユニットとキノイド型ユニットとにより主鎖が形成されているものとしても考慮される。酸化重合は、酸化剤や酸素を用いて、または電極酸化などを行うことができる。

【0019】この発明の化合物の製造には、反応溶媒を使用することができ、溶媒としては、次のものが例示される。たとえば、水、メタノール、アエトニトリル、メチルピロリドン、エタノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどであり、重合を阻害しないものなら各種のものであってよい。重合は塩基性条件下で行うのが反応効率の点からみて好ましい。重合を阻害しないものなら制限を受けないが、塩基性物質を添加することが考慮される。好ましくは原料モノマーに対して1～2倍当量の水酸化アルカリ金属が存在すると重合収率がよい。

【0020】重合を酸化剤を用いて行う場合には、酸化剤の量は原料モノマーと当量以上存在させるのが好ましい。酸化剤は原料モノマーを酸化でき、重合を阻害しないものなら各種のものであってよく、たとえば過硫酸アンモニウム、塩化鉄、カルシウムヒポクロライト、ヨウ素酸カリウム、臭素、酸素、キノン類、過マンガン酸カ

リウム、重クロム酸カリウムなどが好適である。

【0021】酸化重合を電極酸化により実施してもよく、原料モノマーを酸化できるように電解条件を設定し、定電位、定電流、電位走印法等の方法により行うことができる。

【0022】

【実施例】以下、この発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、この発明は以下の実施例に限定されないことはいうまでもない。

20 (実施例1) ポリ(2,3-ジカルボキシルアニリン)の製造

大気下、5℃において100mlの水に、水酸化ナトリウム2.4gと、3-アミノフタル酸塩酸塩4.35gをこの順序で均一になるまで混合した。この溶液にペルオキソニ硫酸アンモニウム4.56gを30分以上かけて添加し、その後24時間以上攪拌を続けた。反応溶液に3.4mlの塩酸を加えた後、縮合のため純水中にて7日間の透析処理を行った。処理後溶液を乾固させ、ポリ(2,3-ジカルボキシルアニリン)1.47g

30 (収率42%)を得た。

【0023】分析結果を以下に示す。

【0024】

【表1】

(5)

特開2000-63498

8

7
F T - I R スペクトル

 $\nu_{C=O}$; 1710 cm^{-1} ν_{C-N} ; 1291 cm^{-1} ν_{C-N} ; 1389 cm^{-1} ν aminebenzenoide; 1595 cm^{-1} δ iminbquinoide; 1509 cm^{-1} ^1H - NMR

7-8 ppm(多重)

元素分析 (計算値) :

C 50.81% (53.79%)

H 2.94% (2.54%)

N 7.17% (7.84%)

酸化還元電位 (23°C, 0.05M H_2SO_4 水溶液、vs.Ag/AgCl) $E_{1/2} = 0.10\text{V}$ $E_{2/2} = 0.52\text{V}$

【0025】また、XPS測定によって、前記式(31)に対応して、主鎖中のベンゼノイド型ユニットおよびキノイド型ユニットの比率が62:38となり、エメラルジン構造に近似していることが確認された。そしてNカチオンの比率より自己ドーピング率は7.5%であった。表1中の酸化還元電位は、pHが1.15の場合のもので、2段のレドックス液として観測されている。

【0026】図1は、レドックス電位 $E_{1/2}$ のpH依存性を示したものである。従来のポリアニリン類ではpH3以上ではレドックス応答性は消失しているが、図1からは、この発明の化合物では、カルボキシル基の自己ドーピングにより広いpH領域でレドックス応答性を示すことがわかる。

(実施例2) ポリ(2,3-ジカルボキシルアニリン)

の製造

大気下、15°Cにおいて50mlの水に、水酸化ナトリウムを2.4g、支持塩塩化ナトリウム2g、3-アミノフタル酸塩酸塩4.35gをこの順序で均一になるまで混合した。この溶液をステンレス電極で電流密度20mA/ cm^2 で30分電解重合した。反応溶液に20mlの塩酸を加えた後よく攪拌した。精製のため純水中にて2日間の透析処理を行った。処理後溶液を乾固させ、ポリ(2,3-ジカルボキシルアニリン)0.441g(収率12.6%)を得た。

【0027】分析結果を以下に示す。

【0028】

40 【表2】

(6)

特開2000-63498

10

9
F T - I R スペクトル

 $\nu_{\text{C=O}}$; 1710 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$; 1291 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$; 1389 cm^{-1} $\nu_{\text{aminebenzenoide}}$; 1595 cm^{-1} $\delta_{\text{iminbquinoide}}$; 1509 cm^{-1} $^1\text{H-NMR}$

7-8 ppm(多重)

元素分析(計算値):

C 52.93% (53.79%)

H 2.44% (2.54%)

N 7.69% (7.84%)

酸化還元電位 (23°C, 0.05M H_2SO_4 水溶液、vs.Ag/AgCl) $E_{1st} = 0.10\text{V}$ $E_{2nd} = 0.52\text{V}$

【0029】(実施例3)ポリ(2,3-ジカルボキシ
ル-6-メチルアニリン)の製造

大気下、5°Cにおいて20mlの水に、水酸化ナトリウ
ムを0.4gと4-メチル-3-アミノフタル酸1.93gと
3gをこの順序で均一になるまで混合した。この溶液に
ペルオキソ二硫酸アンモニウム2.28gを30分以上
かけて添加し、その後24時間以上攪拌を続けた。反応

溶液に3.4mlの濃塩酸を加えた後、精製のため純水
中にて7日間の透析処理を行った。処理後溶液を乾固さ
せ、ポリ(2,3-ジカルボキシル-6-メチルアニリ
ン)1.12g(収率58%)を得た。

【0030】分析結果を以下に示す。

【0031】

【表3】

(7)

特開2000-63498

12

11
F T - I R スペクトル

ν_{C-H} ; 2987 cm^{-1}
 $\nu_{C=O}$; 1710 cm^{-1}
 ν_{C-N} ; 1291 cm^{-1}
 ν_{C-N} ; 1389 cm^{-1}
 $\nu_{aminebenzenoide}$; 1598 cm^{-1}
 $\delta_{iminiquinoide}$; 1510 cm^{-1}

1H - NMR

7-8 ppm(多重)

元素分析(計算値) :

C 54.32% (55.96%)

H 3.54% (3.63%)

N 7.17% (7.14%)

酸化還元電位 (23℃, 0.05M H_2SO_4 水溶液、vs.Ag/AgCl)

$E_{1/1}$ = 0.0V

$E_{2/1}$ = 0.45 V

【0032】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の
 発明のポリアニリン化合物は、電導性で温和な条件下、
 高い電気容量の酸化還元応答を示すので、電池電極材料*

*や、酸化還元に伴う色の変化(エレクトロクロミック)
 を利用した電気化学的表示素子、トランジスター、ダイ
 オードの開発、あるいは化学・バイオセンサーなどへの
 実用的な応用が可能となる。

【図1】

